

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

AB-536-PT

US-1

2/2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 4月12日

出願番号

Application Number:

特願2002-110511

[ST.10/C]:

[JP2002-110511]

出願人

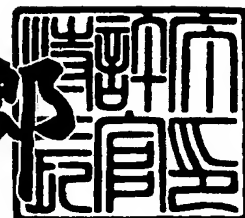
Applicant(s):

旭硝子株式会社

2002年11月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3090319

【書類名】 特許願

【整理番号】 20020176

【提出日】 平成14年 4月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01J 29/88

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

 【氏名】 猪熊 久夫

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

 【氏名】 阿部 啓介

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

 【氏名】 真田 恭宏

【特許出願人】

 【識別番号】 000000044

 【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

 【代表者】 石津 進也

 【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 042619

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】導電膜、およびその製造方法、ならびにそれを備えた基材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性微粒子を含む導電膜形成用塗布液中に、酸化チタン源を含むことを特徴とする導電膜形成用塗布液。

【請求項 2】

基体上に請求項 1 に記載の導電膜形成用塗布液を塗布することにより導電膜を形成し、乾燥または加熱処理後、酸化チタンのバンドギャップよりも大きいエネルギーを有する光を前記導電膜に照射し、前記光を照射しない場合と比較して前記導電膜の表面抵抗値を低減することを特徴とする導電膜の製造方法。

【請求項 3】

基体上に導電性微粒子を含む導電膜形成用塗布液を塗布することにより導電膜を形成し、乾燥または加熱処理後、導電性微粒子のバンドギャップよりも大きいエネルギーを有する光を前記導電膜に照射し、前記光を照射しない場合と比較して前記導電膜の表面抵抗値を低減することを特徴とする導電膜の製造方法。

【請求項 4】

請求項 2 または 3 に記載の導電膜の製造方法により製造された導電膜。

【請求項 5】

導電性微粒子を含む導電膜であって、前記導電膜中に酸化チタンを含むことを特徴とする導電膜。

【請求項 6】

ケイ素化合物を含む低屈折率膜形成用塗布液中に、酸化チタン源を含むことを特徴とする低屈折率膜形成用塗布液。

【請求項 7】

基体上に請求項 1 に記載の導電膜形成用塗布液を塗布し、その後ケイ素化合物を含む低屈折率膜形成用塗布液を塗布することにより低反射導電膜を形成し、乾燥または加熱処理後、酸化チタンのバンドギャップよりも大きいエネルギーを有する光を前記低反射導電膜に照射し、前記光を照射しない場合と比較して前記低反

射導電膜の表面抵抗値を低減することを特徴とする低反射導電膜の製造方法。

【請求項 8】

基体上に導電性微粒子を含む導電膜形成用塗布液を塗布し、その後請求項 6 に記載の低屈折率膜形成用塗布液を塗布することにより低反射導電膜を形成し、乾燥または加熱処理後、酸化チタンのバンドギャップよりも大きいエネルギーを有する光を前記低反射導電膜に照射し、前記光を照射しない場合と比較して前記低反射導電膜の表面抵抗値を低減することを特徴とする低反射導電膜の製造方法。

【請求項 9】

請求項 7 または 8 に記載の低反射導電膜の製造方法により製造された低反射導電膜。

【請求項 1 0】

導電性微粒子を含む導電膜と、前記導電膜の上に形成された前記導電膜よりも屈折率の低い低屈折率膜とからなる低反射導電膜であって、前記導電膜中に酸化チタンを含むことを特徴とする低反射導電膜。

【請求項 1 1】

基体上に、請求項 4 あるいは 5 に記載の導電膜、または請求項 9 あるいは 1 0 に記載の低反射導電膜を形成した被覆物品。

【請求項 1 2】

請求項 1 1 に記載の被覆物品が前記導電膜または前記低反射導電膜を外面にし、て組み込まれている表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば、ブラウン管パネルなどのガラス基体上に形成された電磁波シールド性能を有する導電膜に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ブラウン管は高電圧で作動するために、起動時または終了時にブラウン管表面に静電気が誘発される。この静電気により該表面に埃が付着し、表示画像のコン

トラスト低下を引き起こしたり、直接手指が触れた際に軽い電気ショックによる不快感を生じることが多い。

【0003】

また、近年、電磁波ノイズによる電子機器への電波障害が社会問題となり、それらを防止するために規格の作成や規制が行われている。電磁波ノイズについては、人体に関してブラウン管表面上の静電気チャージによる皮膚癌の恐れ、低周波電界（ELF）による胎児への影響、その他、X線、紫外線などによる害が各国で問題視されている。このような問題は、導電膜をブラウン管表面に介在させることにより、該導電膜に電磁波が当たり、膜内において渦電流を誘導して、この作用で電磁波を反射することにより解決される。この電磁波を反射する電磁波シールド性能は、導電膜の表面抵抗値によって表され、低くなればなるほど電磁波シールド性能は向上することを意味する。

【0004】

また、上記のように形成される導電膜は、光学機器においてはいうまでもなく、民生用機器、特にTV、コンピュータ端末の陰極線管パネルなどに形成されるが、表示画像のコントラストやパネル面での外光の反射などの問題があり、これらの反射光の防止に関して数多くの検討がなされてきた。

【0005】

従来の反射防止方法は、例えば、特開昭61-118931記載のように、ブラウン管表面に防眩効果を持たせるために表面に微細な凹凸を有するSiO₂層を付着させたり、フッ酸により表面をエッチングして表面に凹凸を設けるなどの方法が採られてきた。

【0006】

しかし、これらの方法は、外部光を散乱させるノングレア処理と呼ばれ、本質的に低反射膜を設ける方法ではないため、反射率の低減には限界があり、また、ブラウン管などにおいては、解像度を低下させる原因ともなっていた。

【0007】

これらの問題を解決するために、例えば特開平5-151839号公報に開示されているとおり、ブラウン管パネル表面に導電膜を形成し、その上に該導電膜

よりも屈折率の低い低屈折率膜を形成する事により、光の干渉作用を利用して反射光を防止する低反射導電膜が提案されている。

【 0 0 0 8 】

このような低反射導電膜の作成方法として、従来よりスパッタ法やCVD法が提案されているが、スパッタ法は設備が大掛かりになりコストがかかること、CVD法はブラウン管表面を少なくとも350℃以上の高温に加熱する必要がある、ブラウン管内の蛍光体の脱落を生じたり、寸法精度が低下するなどの問題がある。

【 0 0 0 9 】

これらの方法に対し、導電性微粒子を溶媒中に分散させた塗布液をブラウン管パネル表面に塗布し、乾燥させることにより導電膜を形成する方法は低コスト、低温で成膜できることから有利である。

【 0 0 1 0 】

上記塗布法に用いられる導電性微粒子として、Ag、Au、Pd、Ruといった金属微粒子およびそれらの合金微粒子、あるいはITO（スズドープ酸化インジウム）、ATO（アンチモンドープ酸化スズ）やRuO₂といった金属酸化物微粒子が用いられており、よりコストの安いITOやATOといった材料で、かつ十分な電磁波シールド性能を発揮することが求められている。しかし、ATOやITOを用いて十分な電磁波シールド性能を発揮させるためには膜厚を厚くする必要があり、膜厚を厚くした場合、低反射性を維持することが困難となるという問題点があった。

【 0 0 1 1 】

そのため、さらに導電膜の表面抵抗値を下げ、十分な電磁波シールド性能を生じさせる方法として、形成した導電膜に紫外線等の光を照射させる方法が考え出され、例えば、特公昭60-19610号公報、特開昭63-314714号公報、特開平11-60278号公報に上記方法が開示されている。

【 0 0 1 2 】

【発明が解決しようとする課題】

特公昭60-19610号公報には、インジウム化合物等からなる塗膜に紫外

線を照射した後、高温で焼成することを特徴とする透明導電膜の形成方法が開示されている。しかし、この方法は、均一良好な乾燥塗膜を得ることを目的としており、導電膜の表面抵抗値を下げることを主眼としたものではない。

【 0 0 1 3 】

特開昭 6 3 - 3 1 4 7 1 4 号公報には、透明導電膜を、紫外線を発生させるランプで少なくとも 1 分間以上光を照射して抵抗値を低下させることを特徴とする透明導電膜の製造方法が開示されている。しかし、この方法では、紫外線照射により、吸着された酸素が脱着することにより、抵抗値が低下する旨の記載はあるが、紫外線照射が導電性微粒子に対して直接作用し、抵抗値を下げるものではない。

【 0 0 1 4 】

特開平 1 1 - 6 0 2 7 8 号公報には、透明導電膜に紫外線を照射し、非酸化性雰囲気で焼成することを特徴とする透明導電膜の製造方法が開示されている。しかし、この方法では、非酸化性雰囲気が必要であり、手間がかかるという問題がある。

【 0 0 1 5 】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、導電性を向上させ、透明性を有し、耐擦傷性が悪化しない導電膜ならびに低反射機能を兼ね備えた低反射導電膜、その製造方法、前記導電膜ならびに前記低反射導電膜を備えた表示装置、および前記導電膜を形成する導電膜形成用塗布液ならびに前記低反射導電膜を形成する低屈折率膜形成用塗布液を提供することを目的とする。

【 0 0 1 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、導電性微粒子を含む導電膜形成用塗布液中に、酸化チタン源を含むことを特徴とする導電膜形成用塗布液、基体上に前記導電膜形成用塗布液を塗布することにより導電膜を形成し、乾燥または加熱処理後、酸化チタンのバンドギャップよりも大きいエネルギーを有する光を前記導電膜に照射し、前記光を照射しない場合と比較して前記導電膜の表面抵抗値を低減することを特徴とする導電膜の製造方法、および導電性微粒子を含む導電膜であって、前記導電膜中に酸化チ

タンを含むことを特徴とする導電膜を提供する。

【 0 0 1 7 】

本発明は、基体上に導電性微粒子を含む導電膜形成用塗布液を塗布することにより導電膜を形成し、乾燥または加熱処理後、導電性微粒子のバンドギャップよりも大きいエネルギーを有する光を前記導電膜に照射し、前記光を照射しない場合と比較して前記導電膜の表面抵抗値を低減することを特徴とする導電膜の製造方法を提供する。

【 0 0 1 8 】

また、本発明は、基体上に前記導電膜形成用塗布液を塗布し、その後ケイ素化合物を含む低屈折率膜形成用塗布液を塗布することにより低反射導電膜を形成し、乾燥または加熱処理後、酸化チタンのバンドギャップよりも大きいエネルギーを有する光を前記低反射導電膜に照射し、前記光を照射しない場合と比較して前記低反射導電膜の表面抵抗値を低減することを特徴とする低反射導電膜の製造方法を提供する。

【 0 0 1 9 】

また、本発明は、ケイ素化合物を含む低屈折率膜形成用塗布液中に、酸化チタン源を含むことを特徴とする低屈折率膜形成用塗布液、基体上に導電性微粒子を含む導電膜形成用塗布液を塗布し、その後前記低屈折率膜形成用塗布液を塗布することにより低反射導電膜を形成し、乾燥または加熱処理後、酸化チタンのバンドギャップよりも大きいエネルギーを有する光を前記低反射導電膜に照射し、前記光を照射しない場合と比較して前記低反射導電膜の表面抵抗値を低減することを特徴とする低反射導電膜の製造方法、および導電性微粒子を含む導電膜と、前記導電膜の上に形成された前記導電膜よりも屈折率の低い低屈折率膜とからなる低反射導電膜であって、前記導電膜中に酸化チタンを含むことを特徴とする低反射導電膜を提供する。

【 0 0 2 0 】

本発明は、基体上に、前記導電膜または前記低反射導電膜を形成した被覆物品、および前記被覆物品が前記導電膜または前記低反射導電膜を外面にして組み込まれている表示装置を提供する。

【 0 0 2 1 】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、導電性微粒子を含む導電膜形成用塗布液中に、酸化チタン源を含有させ、基体上に前記導電膜形成用塗布液を塗布することにより導電膜を形成し、乾燥または加熱処理後、酸化チタンのバンドギャップよりも大きいエネルギーを有する光を前記導電膜に照射することにより、前記光を照射しない場合と比較して前記導電膜の表面抵抗値を低減させ、電磁波シールド性能を向上できることを見出した。

【 0 0 2 2 】

以下、上記特徴を有する導電膜形成用塗布液および導電膜について具体的に説明する。

【 0 0 2 3 】

本発明の導電膜形成用塗布液は、導電性微粒子を含む導電膜形成用塗布液中に、酸化チタン源を含むことを特徴とする。前記導電性微粒子は、低コストである金属酸化物微粒子が好ましく用いられ、化学的実用性、耐久性などの点から、S n、S b、I n、Z n、G a、R u、A l、Z rの酸化物からなる群から選ばれる1種以上であることが好ましく、I T OやA T Oなどの複合金属酸化物微粒子も好適に使用できる。

【 0 0 2 4 】

本発明の導電膜形成用塗布液に用いられる導電性微粒子分散液は以下の方法で調製される。例えば、I T O微粒子のような複合金属酸化物微粒子を含む分散液であれば、I n塩とS n塩とをアルカリで加水分解してS n / I nの水酸化物を共沈させ、この共沈物を焼成することによりI T O粉末とすることができる。このI T O粉末を液媒と混合し、サンドミル、ボールミル、ホモジナイザー、ペイントシェーカーなどの公知の分散手段で分散することにより分散液を得ることができる。また、金属酸化物微粒子であれば、金属酸化物微粒子粉末と液媒とを混合し、前記分散手段により分散液を得ることができる。

【 0 0 2 5 】

前記分散液中において、導電性微粒子の平均一次粒径は5 ~ 1 0 0 n mである

ことが好ましい。前記平均一次粒径が100nm超では、形成される膜において可視光の散乱が生じて、膜の曇価が上昇し視認性が低下する。また、塗布液中での導電性微粒子の分散均一性や分散安定性が著しく損なわれる。前記平均一次粒径は、塗布液中での分散安定性や、液を塗布して形成する膜の導電特性などから、5～50nmであることが好ましく、5～30nmであることが特に好ましい。

【0026】

上記方法にて調製した導電性微粒子分散液は塗布液としてそのまま塗布してもよいが、成膜する膜の外観を整えるために、水および種々の公知の有機溶媒により適宜希釈して液の表面張力や粘性率などを制御することが好ましい。

【0027】

例えば、有機溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノールなどのアルコール類、エチレングリコールなどの多価アルコール類、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテルなどのエーテル類、2，4-ペンタンジオン、ジアセトンアルコールなどのケトン類、乳酸エチル、乳酸メチルなどのエステル類、*N*-メチルピロリドンなどのアミド類、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの硫黄含有溶媒が好ましく用いられる。

【0028】

導電膜形成用塗布液中の導電性微粒子の濃度は、塗布液全重量に対して0.01～20%（質量基準とする。特記ないかぎり以下同じ。）とするのが好ましく、0.05～5%とするのが特に好ましい。導電性微粒子の濃度が20%超では、形成される膜の外観が悪化し、0.01%未満では、形成される膜の抵抗が上昇するため好ましくない。

【0029】

また、前記導電膜形成用塗布液に、前記塗布液の塗布適性を向上させるため、添加剤として SiO_2 、特にケイ酸エチルなどを加水分解して得られる SiO_2 ゾルを加えてもよい。前記添加剤を加えることにより、塗布液の塗布適性が向上

し、形成される膜の色調を制御できるように好ましい。これらの添加剤は、微粒子の形態、または金属アルコキシドの加水分解物などの形態で添加してもよく、超音波分散機やサンドミルなどの分散機により分散した液として添加してもよい。さらに塗布液の基体への濡れ性を向上させるために、前記導電膜形成用塗布液に種々の界面活性剤を添加してもよい。前記界面活性剤としては、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムやアルキルエーテル硫酸エステルなどが挙げられる。

【0030】

酸化チタンを導電膜中に含有させるために用いられる酸化チタン源としては、酸化チタン源を含む塗布液を基体上に塗布した後、乾燥または加熱により酸化チタンが形成されるものであれば特に限定されず、酸化チタンのみならず、ペルオキソチタン酸、チタンアルコキシドなどが例示される。

【0031】

前記酸化チタン源は、塗布液中で酸化チタン微粒子となって存在し、前記酸化チタン微粒子の平均一次粒径は5～100nmであることが好ましい。前記平均一次粒径が100nm超では、形成される膜において可視光の散乱が生じて、膜の曇価が上昇し視認性が低下する。また、酸化チタン微粒子の分散均一性および分散安定性が著しく損なわれる。

【0032】

前記導電膜形成用塗布液に酸化チタン源を含有させる場合、酸化チタン源の添加量は導電性微粒子に対して、酸化チタンに換算して0.1～100%であることが好ましい。前記添加量が0.1%未満では十分な電磁波シールド性能が現われず、100%超では塗布液の安定性が悪化し、必要量以上に存在する酸化チタンが逆に導電障害になる可能性があり好ましくない。より好ましくは、0.1～20%である。また、酸化チタン源は、前記導電膜形成用塗布液の作成の途中で、適宜添加すればよい。

【0033】

酸化チタンを導電膜中に含有させる方法としては、導電膜形成用塗布液に酸化チタン源を含有させ、基体上に導電性微粒子を含む導電膜形成用塗布液を塗布し

、導電膜を形成する方法が例示される。

【 0 0 3 4 】

前記導電膜形成用塗布液の基体上への塗布方法としては、スピコート、ディップコート、スプレーコートなどの方法が好適に使用できる。

【 0 0 3 5 】

前記導電膜形成用塗布液を基体に塗布した後、導電膜を形成するため、加熱処理をすることが好ましい。加熱処理の温度は、塗布液の溶媒として沸点が 1 0 0 ～ 2 5 0 ℃にある中～高沸点溶媒を用いる場合には、上記溶媒が塗膜中に残留することを防ぐために 1 0 0 ℃以上であることが好ましい。一方、塗布液の溶媒として沸点が 1 0 0 ℃以下にある低沸点溶媒を用いる場合には、室温下での乾燥や加熱処理によっても導電膜を形成できる。加熱処理の温度は、基体として用いられるガラス、プラスチックなどの軟化点によって決定され、好ましい加熱処理の温度は 1 0 0 ～ 5 0 0 ℃である。

【 0 0 3 6 】

本発明者らは、導電性微粒子を含む導電膜形成用塗布液中に酸化チタン源を含有させ、基体上に前記導電膜形成用塗布液を塗布することにより導電膜を形成し、乾燥または加熱処理後、酸化チタンのバンドギャップよりも大きいエネルギーを有する光を前記導電膜に照射することにより、前記光を照射しない場合と比較して前記導電膜の表面抵抗値を低減させ、電磁波シールド性能を向上できることを見出した。

【 0 0 3 7 】

酸化チタンを含有する導電膜への光照射により電磁波シールド性能が向上するメカニズムは、光照射により吸着酸素が脱着することの他、酸化チタンの光励起により生じた電子の導電性微粒子への移動により、導電性微粒子のキャリア電子密度が向上することによって説明できる。また、酸化チタンを光励起させる光源としては、酸化チタンのバンドギャップ（約 4 0 0 n m）よりも大きいエネルギーを有する光を照射可能な光源であることが必要であり、例えば、低圧水銀灯（中心波長 2 5 4 n m）、高圧水銀灯（中心波長 3 6 5 n m）、太陽光、室内光（蛍光灯、電球）などが例示される。また、前記光照射は、 $0.01 \mu W / c m^2$ 以

上の強度で行うことが好ましい。光強度が $0.01 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 未満の場合、光励起による表面抵抗値の低減が十分でない。光を照射した瞬間から表面抵抗値の低減が始まるが、十分な効果を得るためには1分以上の照射が好ましい。

【0038】

本発明における導電膜は、導電性微粒子を含む導電膜であって、前記導電膜中に酸化チタンを含む。前記導電膜中に含まれる導電性微粒子および酸化チタンの成分割合は、導電膜形成用塗布液中の成分割合と同等である。また、前記導電膜の膜厚は、被塗布基体の種類、被塗布基体の使用目的などによって変動するが、導電膜形成用塗布液の塗布量は、導電膜の硬化膜（完全に硬化した場合における膜）の厚みとして約 $5 \sim 300 \text{ nm}$ となる範囲であることが好ましい。 5 nm 未満では膜の導電性が低下し、かつ2層膜または多層膜形成時の低反射性が低下するため好ましくなく、 300 nm 超では低反射性が低下するため好ましくない。

【0039】

さらに、本発明者らは、導電膜を形成する導電性微粒子のバンドギャップよりも大きいエネルギーを有する光を前記導電膜に照射することにより、前記導電膜の表面抵抗値を低減し、電磁波シールド性能を向上できることを見出した。前記導電膜への光照射により表面抵抗値が低減するメカニズムは、光照射により導電性微粒子に吸着した酸素の脱離による接触抵抗の低減や、導電性微粒子の光励起によるキャリア電子密度の向上などによって説明できる。

【0040】

前記光照射に用いられる光源としては、例えば、導電性微粒子がITOであれば、ITOのバンドギャップ（ITOのバンドギャップはキャリア濃度に依存するが、約 $280 \sim 330 \text{ nm}$ の光に相当）よりも大きいエネルギーを有する光を照射可能な光源であることが必要であり、前記光源としては、低圧水銀灯（中心波長 254 nm ）や太陽光などが例示される。また、前記光照射は、 $0.01 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 以上の強度で行うことが好ましい。光強度が $0.01 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 未満の場合、光励起による表面抵抗値の低減が十分でない。光を照射した瞬間から表面抵抗値の低減が始まるが、十分な効果を得るためには1分以上の照射が好ましい。

【 0 0 4 1 】

本発明においては、基体上に酸化チタン源を含む導電膜形成用塗布液を塗布し、その後低屈折率膜形成用塗布液を塗布することにより低反射導電膜を形成し、乾燥または加熱処理後、酸化チタンのバンドギャップよりも大きいエネルギーを有する光を前記低反射導電膜に照射し、前記光を照射しない場合と比較して前記低反射導電膜の表面抵抗値を低減することを特徴とする低反射導電膜の製造方法により、低反射導電膜を形成することができる。前記低屈折率膜形成用塗布液は、前記導電膜形成用塗布液を塗布して形成される導電膜よりも低屈折率で、かつ硬度が高い低屈折率膜を形成できる点からケイ素化合物を含む。

【 0 0 4 2 】

前記ケイ素化合物としては、 Si アルコキシドを含む種々のものが使用でき、好適な材料として、 $\text{Si}(\text{OR})_y \cdot \text{R}'_{4-y}$ (y は 1 ～ 4 であり、 R 、 R' はアルキル基を示す。) で示される Si アルコキシドまたはその部分加水分解物を含む液が挙げられる。また、前記ケイ素化合物としては、例えば、シリコンエトキシド、シリコンメトキシド、シリコンイソプロポキシド、シリコンブトキシドのモノマーまたは重合体も好ましく使用できる。

【 0 0 4 3 】

前記低屈折率膜形成用塗布液は、ケイ素化合物である Si アルコキシドをアルコール、エステル、エーテルなどの溶媒に溶解して作成され、前記溶媒に Si アルコキシドを溶解した Si アルコキシド溶液に、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、フッ酸、またはアンモニア水溶液を添加して、 Si アルコキシドを加水分解しても作成できる。また、前記 Si アルコキシドは低屈折率膜形成用塗布液に対して、 SiO_2 の固形分濃度として 0.1 ～ 30 % 含まれていることが好ましい。30 % 超では液の保存安定性が悪化し好ましくない。

【 0 0 4 4 】

また、前記低屈折率膜形成用塗布液には、屈折率を低下させる目的で MgF_2 ゾルを添加してもよい。さらに形成される膜の強度向上のためにバインダとして、 Zr 、 Sn 、 Al などのアルコキシドや、これらの部分加水分解物を添加して、 ZrO_2 、 SnO_2 及び Al_2O_3 の 1 種以上の複合物を MgF_2 や SiO_2

と同時に析出させてもよい。さらに低屈折率膜形成用塗布液の基体に対する濡れ性を向上させるために塗布液に界面活性剤を含有させてもよい。界面活性剤としては、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムやアルキルエーテル硫酸エステルなどが挙げられる。

【 0 0 4 5 】

前記低屈折率膜形成用塗布液の基体上への塗布方法としては、スピンコート、ディップコート、スプレーコートなどの方法が好適に使用できる。また、スプレーコート法を用いて表面に凹凸を形成し、形成される膜に防眩効果を付与してもよく、また、その上にシリカ被膜などのハードコート層を設けてもよい。本発明の導電膜をスピンコート法またはスプレーコート法で形成し、その上に Si アルコキシドを含む溶液をスプレーコートして、表面に凹凸を有するシリカ被膜のノングレアコート層を設けてもよい。

【 0 0 4 6 】

前記低屈折率膜形成用塗布液を基体に塗布した後、低反射導電膜を形成するため、加熱処理をすることが好ましい。加熱処理の温度は、塗布液の溶媒として沸点が 1 0 0 ~ 2 5 0 ° C にある中～高沸点溶媒を用いる場合には、上記溶媒が塗膜中に残留することを防ぐために 1 0 0 ° C 以上であることが好ましい。一方、塗布液の溶媒として沸点が 1 0 0 ° C 以下にある低沸点溶媒を用いる場合には、室温下での乾燥や加熱処理によっても導電膜を形成できる。加熱処理の温度は、基体として用いられるガラス、プラスチックなどの軟化点によって決定され、好ましい加熱処理の温度は 1 0 0 ~ 5 0 0 ° C である。

【 0 0 4 7 】

酸化チタンを導電膜中に含有させる方法としては、前述したとおり、導電膜形成用塗布液に酸化チタン源を含有させ、基体上に導電性微粒子を含む導電膜形成用塗布液を塗布する方法が例示される。その他に、他の方法として、低屈折率膜形成用塗布液中に酸化チタン源を含有させ、基体上に導電性微粒子を含む導電膜形成用塗布液を塗布し、その後前記低屈折率膜形成用塗布液を塗布することにより低反射導電膜を形成する方法も採用できる。前記他の方法によれば、形成された低屈折率膜から導電膜へと酸化チタンが浸透し、その結果導電膜中に酸化チタ

ンを含有させることができる。

【 0 0 4 8 】

また、前記低屈折率膜形成用塗布液に酸化チタン源を含有させる場合、酸化チタン源の添加量は前記低屈折率膜形成用塗布液全重量に対して、酸化チタンに換算して 0. 0 3 ~ 1. 5 % であることが好ましい。前記添加量が 0. 0 3 % 未満では十分な電磁波シールド性能が現われず、1. 5 % 超では膜の反射率が上昇し、ケイ素化合物である S i アルコキシドの重合が妨げられることにより塗膜の強度が低下するため好ましくない。より好ましくは、0. 0 3 ~ 0. 3 % である。また、酸化チタン源は、前記低屈折率膜形成用塗布液の作成の途中で、適宜添加すればよい。

【 0 0 4 9 】

本発明における低反射導電膜は、導電性微粒子を含む導電膜と、前記導電膜の上に形成された前記導電膜よりも屈折率の低い低屈折率膜とからなる低反射導電膜であって、前記導電膜中に酸化チタンを含む。前記低屈折率膜の膜厚は、硬化膜の厚みとして約 5 ~ 1 5 0 n m となる範囲が好ましい。5 n m 未満では膜強度が低下するため好ましくなく、1 5 0 n m 超では形成時の低反射性が低下するため好ましくない。

【 0 0 5 0 】

なお、前記基体と前記導電膜の間、前記導電膜と前記低屈折率膜の間、または前記低屈折率膜の上（基体の反対側）には、他の膜を設けて多層構成膜とすることもできる。反射防止性能を有する多層の低屈折率膜の構成としては、反射防止をしたい光の波長を λ として、例えば、基体側より、高屈折率膜－低屈折率膜を光学厚み $\lambda / 2 - \lambda / 4$ 、又は $\lambda / 4 - \lambda / 4$ で形成した 2 層の低屈折率膜、基体側より中屈折率膜－高屈折率膜－低屈折率膜を光学厚み $\lambda / 4 - \lambda / 2 - \lambda / 4$ で形成した 3 層の低屈折率膜、基体側より低屈折率膜－中屈折率膜－高屈折率膜－低屈折率膜を光学厚み $\lambda / 2 - \lambda / 2 - \lambda / 2 - \lambda / 4$ で形成した 4 層の低屈折率膜などが典型的な例として知られている。本発明の導電膜形成用塗布液は前記多層構成膜の中～高屈折率膜の形成に使用でき、低屈折率膜形成用塗布液は前記多層構成膜の低屈折率膜の形成に使用できる。

【 0 0 5 1 】

また、中～高屈折率膜として、着色性成分を含む着色膜を使用してもよい。前記着色低反射導電膜は、基体上に着色性成分を含む着色層形成用塗布液を塗布し、その後導電性微粒子を含む導電層形成用塗布液を塗布し、その後低屈折率層形成用塗布液を塗布することにより形成される。例えば、ブラウン管パネル上に着色層低反射導電膜を形成する場合、コントラストの向上を図るために、着色層は中性の色調であること（つまり、可視光の波長領域において特異な吸収を持たないこと）が好ましく、この点から前記着色層に含まれる着色性成分としては、カーボンブラックやチタンブラック等が好ましい。

【 0 0 5 2 】

前記着色層形成用塗布液は、前記着色性成分と液媒とを混合し、分散性を良好とするために適宜酸性とし、サンドミル等の公知の分散手段により分散液を得、適宜溶媒で希釈することにより得られる。前記着色性成分の濃度は、塗布液全重量に対して、0.5～2.0%であることが好ましい。

【 0 0 5 3 】

また、着色層低反射導電膜を構成する導電膜に酸化チタンを含有させ、酸化チタンのバンドギャップよりも大きいエネルギーを有する光を前記着色低反射導電膜に照射することにより、前記光を照射しない場合と比較して前記着色低反射導電膜の表面抵抗値を低減させることができる。前記着色低反射導電膜を構成する導電膜中に酸化チタンを含有させる方法として、前述したような導電膜形成用塗布液に酸化チタン源を含有させる方法、または低屈折率形成用塗布液に酸化チタン源を含有させる方法のどちらの方法も採用することができる。

【 0 0 5 4 】

本発明における導電膜、低反射導電膜および着色低反射導電膜を形成する基体としては、ブラウン管パネル、複写機用ガラス板、計算機用パネル、クリーンルーム用ガラス、LCD用、PDP用などの表示装置の前面板などの各種ガラス、プラスチック基板などが挙げられ、本発明における表示装置としては、ブラウン管、複写機、計算機、LCD、PDPなどが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

【実施例】

次に実施例（例 1～4、6～9、11、15）および比較例（例 5、10、12～14、16）を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。以下の実施例および比較例において、塗布液中の粒子の平均一次粒径を TEM（透過型電子顕微鏡、日立製作所製 H9000）によって測定した。また、得られた膜の評価方法は次の通りである。

1) 表面抵抗値：ローレスタ抵抗測定器（三菱油化社製）により基体上に形成された膜表面の表面抵抗値を測定した。

2) 視感反射率：自記分光光度計 U-3500（日立製作所製）により基体上に形成された膜の 400～700 nm における視感反射率を測定した。

3) 耐擦傷性：1 kg 荷重下で消しゴム（ライオン社製 50-50）で膜表面を 50 回往復後、その表面の傷の付き具合を目視で判断した。評価基準は、○：傷が全く付かない、△：傷が多少つく、×：一部に膜剥離が生じる、とした。

4) 膜厚：低反射導電膜を形成した基体の断面を SEM（走査型電子顕微鏡、日本電子社製：JSM6340F）によって観察し、測定した。

5) 透過率：自記分光光度計 U-3500（日立製作所製）により基体上に形成された膜の 550 nm での透過率を測定した。

【0056】

（導電膜形成用塗布液の調製）

硝酸インジウム 79.9 g を水 686 g に溶解した硝酸インジウム水溶液と、スズ酸カリウム 12.7 g を 10% 水酸化カリウム水溶液 400 g に溶解したスズ酸カリウム水溶液とを調製した。

【0057】

50℃に加熱された 1000 g の水に攪拌しながら前記硝酸インジウム水溶液と前記スズ酸カリウム水溶液とを添加し、混合溶液中の pH を 11 に保持しながら水溶液中の硝酸インジウムとスズ酸カリウムとを加水分解した。生成した ITO 微粒子をろ別し、洗浄し、乾燥した後、窒素中 300℃で 3 時間焼成し、さらに窒素雰囲気中、500℃で 6 時間焼成して ITO 微粉末（ SnO_2 の質量の比率は 17.5% であった。）を得た。

【 0 0 5 8 】

I T O 微粉末 1 0 0 g をアセチルアセトン 4 0 g に分散させてからエタノール 3 6 0 g を加え導電膜形成用分散液を調整した。この導電膜形成用分散液をサンドミルに収容し、サンドミルで 5 時間粉碎して I T O の固形分濃度が 2 0 % の A 液を得た。

【 0 0 5 9 】

この A 液中の I T O 微粒子の平均粒径は 4 0 n m であった。A 液は、6 ヶ月以上にわたって微粒子の凝集や沈降もなく、安定であった。

【 0 0 6 0 】

A 液をメタノール／エチレングリコールモノイソプロピルエーテル／ジアセトンアルコール＝1 0 0 : 2 5 : 5 (質量比) の混合溶媒 (以下、B 液という。) で I T O 固形分濃度が 3 . 5 % になるように希釈し、導電膜形成用塗布液 (C 1 液) を得た。

【 0 0 6 1 】

また、A 液と酸化チタン微粒子分散液 (酸化チタン粉 (石原産業社製 : S T - K 0 1) をメタノールで固形分 2 % に希釈したもの) を、酸化チタンが I T O 微粒子に対して 2 . 8 % となるように混合し、B 液で固形分濃度が 3 . 6 % となるように希釈し、導電膜形成用塗布液 (C 2 液) を得た。このようにして得られた C 1、C 2 液は、6 ヶ月以上にわたって微粒子の凝集や沈降もなく、安定であった。

【 0 0 6 2 】

(低屈折率膜形成用塗布液の調製)

ケイ酸エチル 5 0 g をメタノール 2 0 0 g に溶解し、攪拌下で濃硝酸 1 . 5 g と純水 3 3 g との混合溶液を滴下し、室温で 2 時間攪拌し、S i O ₂ 濃度が 4 . 9 % の液を得た (D 液) 。

【 0 0 6 3 】

D 液を、イソプロピルアルコール／エチレングリコールモノイソプロピルエーテル／アセチルアセトン／ジメチルホルムアミド＝1 0 0 : 2 4 : 8 : 8 (質量比) の混合溶媒で、S i O ₂ の固形分濃度が 1 . 3 % となるように希釈した (E

1 液)。このようにして得られた E 1 液は、6 ヶ月以上にわたって微粒子の凝集や沈降もなく、安定であった。

【 0 0 6 4 】

E 1 液 9 2. 3 g に、酸化チタンの添加量が E 1 液に対して 0. 1 % となるように、酸化チタン微粒子分散液（酸化チタン粉（石原産業社製：S T - K 0 1）をメタノールで固形分 1. 3 % に希釈したもの）を加え、攪拌し、固形分重量が 1. 3 % の低屈折率膜形成用塗布液（E 2 液）を得た。このようにして得られた E 2 液は、6 ヶ月以上にわたって微粒子の凝集や沈降もなく、安定であった。

【 0 0 6 5 】

（着色膜形成用塗布液の調製）

チタンブラック（三菱マテリアル社製：型番 1 3 M）5 g と硝酸により p H 3 に調整した硝酸酸性水溶液 5 0 g とを混合し、サンドミルで 2 時間粉碎してチタンブラックの固形分濃度が 9 % の着色膜形成用分散液（F 液）を得た。F 液中の微粒子の平均粒径は 8 0 n m であった。このようにして得られた F 液は、2 ヶ月以上にわたって微粒子の凝集や沈降もなく、安定であった。

【 0 0 6 6 】

F 液をメタノール／エチレングリコールモノイソプロピルエーテル／ジアセトンアルコール＝1 0 0 : 2 5 : 5 （質量比）の混合溶媒でチタンブラック固形分濃度が 0. 9 % になるように希釈し、着色膜形成用塗布液（G 液）を得た。

【 0 0 6 7 】

（例 1）

1 4 インチブラウン管パネル表面をエタノールおよび水で洗浄した後、 CeO_2 の微粒子を用いて前記パネル表面を研磨し、洗浄した。次いで、C 2 液 2 0 g を、パネル表面温度 4 5 °C に加温した前記 1 4 インチブラウン管パネル表面にスピンコート法で 1 5 0 r p m、9 0 秒間の条件で塗布した後、E 1 液 2 0 g をスピンコート法で 1 2 0 r p m、9 0 秒間の条件で塗布し、2 1 0 °C で 3 0 分間パネルを加熱し、低反射導電膜を得た。低反射導電膜を形成する導電膜の膜厚は 2 0 0 n m であり、低屈折率膜の膜厚は 1 0 0 n m であった。前記低反射導電膜に低圧水銀灯（主波長 2 5 4 n m）を 0. 2 m W / c m ² の強度で 1 0 分間照射し

、低反射導電膜を得た。

【0068】

(例2)

低圧水銀灯を用いるかわりに、高圧水銀灯（主波長365nm）を 0.2 mW/cm^2 の強度で10分間照射した以外は、例1と同様にして低反射導電膜を得た。

(例3)

低圧水銀灯を用いる替わりに、卓上ライト（蛍光灯、白色光）を $5\text{ }\mu\text{W/cm}^2$ の強度で60分間照射した以外は、例1と同様にして低反射導電膜を得た。

【0069】

(例4)

低圧水銀灯を用いるかわりに、室内光（蛍光灯、白色光）を $0.5\text{ }\mu\text{W/cm}^2$ の強度で300分間照射した以外は、例1と同様にして低反射導電膜を得た。

【0070】

(例5)（比較例）

低圧水銀灯を用いなかった（光照射を行わなかった）以外は、例1と同様にして低反射導電膜を得た。

【0071】

(例6)

C2液のかわりにC1液を、E1液のかわりにE2液を用いる以外は例1と同様に処理して、低反射導電膜を得た。

【0072】

(例7)

低圧水銀灯を用いるかわりに、高圧水銀灯（主波長365nm）を 0.2 mW/cm^2 の強度で10分間照射した以外は、例6と同様にして低反射導電膜を得た。

【0073】

(例8)

低圧水銀灯を用いる替わりに、卓上ライト（蛍光灯、白色光）を $5\text{ }\mu\text{W/cm}^2$ の強度で60分間照射した以外は、例1と同様にして低反射導電膜を得た。

²の強度で60分間照射した以外は、例6と同様にして低反射導電膜を得た。

【0074】

(例9)

低圧水銀灯を用いるかわりに、室内光（蛍光灯、白色光）を $0.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の強度で300分間照射した以外は、例6と同様にして低反射導電膜を得た。

【0075】

(例10) (比較例)

低圧水銀灯を用いなかった（光照射を行わなかった）以外は、例6と同様にして低反射導電膜を得た。

【0076】

(例11)

E2液のかわりに、E1液を用いる以外は例6と同様に処理して、低反射導電膜を得た。

【0077】

(例12) (比較例)

低圧水銀灯を用いるかわりに、卓上ライト（蛍光灯、白色光）を $5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の強度で60分間照射した以外は、例11と同様にして低反射導電膜を得た。

【0078】

(例13) (比較例)

低圧水銀灯を用いる替わりに、室内光（蛍光灯、白色光）を $0.5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の強度で300分間照射した以外は、例11と同様にして低反射導電膜を得た。

【0079】

(例14) (比較例)

低圧水銀灯を用いなかった（光照射を行わなかった）以外は、例11と同様にして低反射導電膜を得た。

【0080】

(例15)

14インチブラウン管パネル表面をエタノールおよび水で洗浄した後、 CeO

2の微粒子を用いて前記パネル表面を研磨し、洗浄した。次いで、G液25gを、パネル表面温度45℃に加温した前記14インチブラウン管パネル表面にスピコート法で150rpm、90秒間の条件で塗布した着色膜を形成した後、C1液20gを前記着色膜の上にスピコート法で150rpm、90秒間の条件で塗布し、更にE2液20gをスピコート法で120rpm、90秒間の条件で塗布し、210℃で30分間加熱することにより着色低反射導電膜を得た。前記着色低反射導電膜を形成する着色膜の硬化膜厚は40nmであり、導電膜の硬化膜の膜厚は200nmであり、低反射膜の硬化膜の膜厚は100nmであった。

【0081】

(例16) (比較例)

E2液をE1液に変更した(すなわち、酸化チタンが入っていない低屈折率膜形成用塗布液を用いた)以外は例15と同様にして着色低反射導電膜を得た。

【0082】

(評価結果)

例1～16で得られた低反射導電膜ならびに着色低反射導電膜の表面抵抗値、視感反射率、耐擦傷性、および透過率を測定した結果を表1、2に示す。なお、表1、2において $3.0E3$ は 3.0×10^3 を意味し、他も同様である。

【0083】

【表 1】

	酸化チタン源添加量(%)		照射 光源	照 射 条件	表面抵 抗 値 (Ω/\square)	視感反 射率 (%)	耐 擦 傷性	透過率 (%)
	導電膜形 成液塗布 液中	低屈折率 膜形成用 塗布液中						
例 1	0. 1 %	—	低 圧 水 銀灯	10 分	1. 0 E 3	1. 8	○	1 0 0
例 2	0. 1 %	—	高 圧 水 銀灯	10 分	1. 3 E 3	1. 8	○	1 0 0
例 3	0. 1 %	—	卓 上 ラ イト	60 分	2. 1 E 3	1. 8	○	1 0 0
例 4	0. 1 %	—	室内光	300 分	2. 4 E 3	1. 8	○	1 0 0
例 5	0. 1 %	—	なし	—	3. 5 E 3	1. 5	○	1 0 0
例 6	—	0. 1 %	低 圧 水 銀灯	10 分	7. 5 E 2	1. 5	○	1 0 0
例 7	—	0. 1 %	高 圧 水 銀灯	10 分	1. 2 E 3	1. 5	○	1 0 0
例 8	—	0. 1 %	卓 上 ラ イト	60 分	1. 4 E 3	1. 5	○	1 0 0
例 9	—	0. 1 %	室内光	300 分	1. 9 E 3	1. 5	○	1 0 0
例 1 0	—	0. 1 %	なし	—	2. 5 E 3	2. 0	○	1 0 0

【 0 0 8 4 】

【表 2】

	酸化チタン源添加量(%)		照 射 光 源	照射 条件	表面抵 抗値 (Ω/\square)	視感反 射率 (%)	耐 擦 傷性	透過率 (%)
	導電膜形 成液塗布 液中	低屈折率 膜形成用 塗布液中						
例 1 1	—	—	低圧水 銀灯	10 分	1. 4 E 3	1. 4	○	1 0 0
例 1 2	—	—	卓上ラ イト	60 分	3. 2 E 3	1. 5	○	1 0 0
例 1 3	—	—	室内光	300 分	3. 3 E 3	1. 4	○	1 0 0
例 1 4	—	—	なし	—	3. 4 E 3	1. 5	○	1 0 0
例 1 5	—	0. 1 %	卓上ラ イト	60 分	2. 0 E 3	1. 1	○	8 2
例 1 6	—	—	卓上ラ イト	60 分	3. 0 E 3	1. 0	○	8 2

【0 0 8 5】

表 1 の例 1 ～ 5 から明らかなように、酸化チタンを含有させた導電膜に、酸化チタンのバンドギャップよりも高いエネルギーを持つ光を照射することにより、低反射導電膜の表面抵抗値を大幅に低減させることができる。また、照射する光が室内光のような微弱な光であっても、酸化チタンの光励起による表面抵抗値の低減が可能である。また、酸化チタンを導電膜に含有させても、耐擦傷性や透明性などの特性が悪化しない。

【0 0 8 6】

また、表 1 の例 6 ～ 1 0 から明らかなように、導電膜上に塗布する低屈折率形成用塗布液に酸化チタン源を含有させることにより、導電膜に酸化チタンが浸透し、酸化チタンを導電膜に含有させることができる。また、照射する光が室内光のような微弱な光であっても、酸化チタンの光励起による表面抵抗値の低減が可能である。また、酸化チタンを導電膜に含有させても、耐擦傷性や透明性などの特性が悪化しない。

【 0 0 8 7 】

また、表 2 の例 1 1 ～ 1 4 から明らかなように、導電性微粒子のバンドギャップよりも高いエネルギーを持つ光を低反射導電膜に照射することにより、低反射導電膜の表面抵抗値を大幅に低減させることができる。室内光や卓上ライトでは、導電性微粒子のバンドギャップより高いエネルギーを有しないため、表面抵抗値の低減が見られない。

【 0 0 8 8 】

表 2 の例 1 5 ～ 1 6 から明らかなように、着色低反射導電膜においても同様に、酸化チタンを含有させた導電膜に、酸化チタンのバンドギャップよりも高いエネルギーを持つ光を照射することにより、着色低反射導電膜の表面抵抗値を大幅に低減させることができる。

【 0 0 8 9 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明により、酸化チタンを含有させた導電膜に、酸化チタンのバンドギャップよりも高いエネルギーを持つ光を照射することにより、導電膜の表面抵抗値を大幅に低減させることができる。また、照射する光が室内光のような微弱な光であっても、酸化チタンの光励起による表面抵抗値の低減が可能である。また、酸化チタンを導電膜に含有させても、耐擦傷性や透明性などの特性が悪化しない。

【 0 0 9 0 】

さらに、前記導電膜に含有される導電性微粒子のバンドギャップよりも高いエネルギーを持つ光を照射することにより、膜の耐擦傷性や透明性を悪化させることなく、表面抵抗値を大幅に低減させることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 導電性を更に向上させ、透明性を有し、耐擦傷性が悪化しない、導電膜、およびその製造方法、ならびにそれを備えた基材の提供。

【解決手段】 導電性微粒子を含む導電膜形成用塗布液中に、酸化チタン源を含むことを特徴とする導電膜形成用塗布液。基体上に前記導電膜形成用塗布液を塗布することにより導電膜を形成し、乾燥または加熱処理後、酸化チタンのバンドギャップよりも大きいエネルギーを有する光を前記導電膜に照射し、前記光を照射しない場合と比較して前記導電膜の表面抵抗値を低減することを特徴とする導電膜の製造方法。照射する光が室内光のような微弱な光であっても、酸化チタンの光励起による表面抵抗値の低減が可能である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

氏 名 旭硝子株式会社